



# Ministero delle Attività Produttive

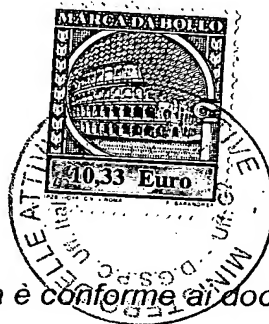
Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: **Invenzione Industriale**

MI2003 A 000642



*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

Roma, li **25 FEB. 2004**

per IL DIRIGENTE  
*Paola Giuliano*  
.....  
**D.ssa Paola Giuliano**

I, DANIELE SAMA

domiciled c/o SAMA PATENTS - Via G.B. Morgagni 2 - MILANO,  
Italy, do hereby solemnly and sincerely declare:

1. THAT, I am thoroughly familiar with both the English and Italian languages, and
2. THAT the attached translation is a true translation into the English language of the certified copy of documents filed in the Italian Patent Office on April 1, 2003  
(No. MI2003 A 000642)

in the name of SOLVAY SOLEXIS S.p.A.

I further declare that all statements made herein of my knowledge are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment or both under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the U.S. patent application or any patent issued therefrom.



Ministry of the Productive Activities  
General Direction for the Productive Development  
and the Competitiveness  
Patents and Trademarks Italian Office  
Office G2

Authentication of a copy of documents referring to the  
application for a patent of the industrial invention No.

MI2003 A 000642

It is hereby declared that the attached  
document is the true copy of the original  
document filed together with the above  
mentioned application for a patent, the  
data of which result from the enclosed  
filing minutes.

Rome, FEB. 25, 2004

Signed for the Director

Dr. Paola Giuliano

S E A L

TO THE MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT  
CENTRAL PATENT OFFICE - ROME  
APPLICATION FOR INDUSTRIAL PATENT

AF 2763/031/IT

A. APPLICANT (I) applicant's code ☐ residence code ☐  
1) Surname, name/company, type SOLVAY SOLEXIS S.p.A.  
town, (prov.)/country MILANO identification code 0000003521920961  
2) Surname, name/company, type   
town, (prov.)/country  identification code

B. REPRESENTATIVE: representative's code ☐ prof.ref.no. ☐  
Surname name SAMA DANIELE tax code no. 0000010441370151  
Name of patent agency SAMA PATENTS  
Address G.B.Morgagni no. 2 town MILANO post code 20129 (prov.) MI

C. ELECTIVE DOMICILE: name ☐  
Address ☐ no. ☐ town ☐ post code ☐ (prov.) ☐

D. TITLE: proposed class (sect./cl/subcl.): ☐  
"CTFE-BASED THERMOPROCESSABLE COMPOSITIONS"

E. DESIGNATED INVENTORS:  
Surname, name  
1) ABUSLEME JULIO A.  
2) MANZONI CLAUDIA  
Surname, name  
3) BASSI MATTIA  
4)

F. PRIORITY: priority code ☐  
country ☐ type ☐ number ☐ date ☐  
1) ☐  
2) ☐

G. AUTHORIZED CULTURE CENTRE FOR MICROBIOLOGICAL PROCESSES name:

H. SPECIAL NOTES:

DOCUMENTATION ATTACHED:

1) <input type="checkbox"/> 1	RES/YES	no. <input type="checkbox"/> 32	description with abstract and claims
2) <input type="checkbox"/>	RES/YES	no. <input type="checkbox"/>	drawing figures
3) <input type="checkbox"/>	<del>RES/YES</del> /NO		power of attorney
4) <input type="checkbox"/> 1	RES/YES/NO		designation of inventor
5) <input type="checkbox"/>	RES/YES/NO	no. <input type="checkbox"/>	documents of ownership with Italian translations
6) <input type="checkbox"/>	RES/YES/NO		authorisation
7) <input type="checkbox"/>	RES/YES/NO		complete name of applicant

3) receipt for payment of fee Euro 291,80 date ☐

Certified copy of this document required? YES/NO ☒ YES

COMPILED ON 01/04/2003 THE APPLICANT (S) p. SOLVAY SOLEXIS S.p.A.  
CONTINUATION YES/NO ☒ NO SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

C.C.I.A.A. MILANO code 15  
PROVINCIAL DEPT. IND. COMM. HANDICRAFT OF MILANO  
STATEMENT OF FILING: APPLICATION NO. MI2003A 000642 Reg. A  
Year 2003 day FIRST of the month of APRIL  
The abovementioned applicant(s) has(have) presented to me, the undersigned, this application consisting of 00 additional pages for the granting of the above mentioned patent.

I. NOTES OF THE DELEGATE THE MANDATORY INFORMED ABOUT THE CONTENT OF THE CIRCULAR LETTER  
No. 423 OF MARCH 01, 2001 CARRIES OUT THE FILING WITHOUT POWER OF ATTORNEY.

THE DELEGATE

Official  
stamp

THE REGISTRAR  
M. CORTONESI

## CTFE-BASED THERMOPROCESSABLE COMPOSITIONS

### ABSTRACT

A thermoprocessable polymeric composition formed by ethylene/-chlorotrifluoroethylene copolymers containing from 0.5 to 20% by moles of ethylene, optionally in combination with the chlorotrifluoroethylene homopolymer, wherein the composition contains in total from 90 to 99.5% by moles of chlorotrifluoroethylene and from 0.5-10% by moles of ethylene; said polymeric composition having a second melting temperature ( $T_{mII}$ ) higher than 185°C, preferably higher than 200°C.

Description of the industrial invention in the name of:

SOLVAY SOLEXIS S.p.A., of Italian nationality, with head office in Milano, Via Turati, 12.

\* \* \* \* \*

The present invention relates to a thermoprocessable chlorotrifluoroethylene (CTFE) based polymeric composition containing at least 90% by moles of CTFE, having in combination good mechanical and electric properties useful in particular in the electric cable coating.

More specifically said composition, besides the combination of good mechanical and electric properties, shows a second melting temperature higher than 185°C and is therefore usable to obtain manufactured articles structurally stable up to a temperature of 160°C.

It is known in the prior art that the CTFE homopolymer (PCTFE) is a fluorinated resin having a very good chemical resistance with good impermeability properties to gases and vapours and good electric insulation properties. However it shows mechanical properties typical of a brittle material, i.e. a high elastic modulus value and a poor elongation at break, in particular after having been subjected to thermal ageing at temperatures higher than 100°C.

As known the high viscosity CTFE homopolymers, i.e. low Melt Flow Index (MI) and high molecular weight, show mechani-

cal properties better than those having a low viscosity, i.e. high Melt Flow Index and low molecular weight. However the PCTFE having a very high viscosity is hardly processable in the equipments used for obtaining molded articles as pipes, plaques, films and electric cable coatings.

The need was felt to have available a thermoprocessable CTFE polymer having in combination:

- good mechanical properties, in particular a high elongation at break, even after thermal ageing at temperatures higher than 100°C;
- good electric insulation properties, in particular low  $\tan\delta$  values;
- possibility to give manufactured articles structurally stable up to a temperature of 160°C.

The Applicant has unexpectedly and surprisingly found CTFE-based thermoprocessable polymeric compositions allowing to solve the above mentioned technical problem.

An object of the present invention is therefore a thermoprocessable polymeric composition comprising copolymers E/CTFE containing from 0.5 to 20% by moles of E, optionally in combination with the CTFE homopolymer, wherein the composition contains in total from 90 to 99.5% by moles of chlorotrifluoroethylene (CTFE) and from 0.5 to 10% by moles of ethylene (E); said polymeric composition having a second melting temperature

( $T_{mII}$ ) higher than 185°C, preferably higher than 200°C.

The invention composition preferably contains in total from 1 to 6% by moles of ethylene, more preferably from 1 to 5% by moles.

The invention composition has preferably a Melt Flow Index (MI) higher than 0.5 g/10', more preferably higher than 2.0 g/10'.

The copolymerization of ethylene with CTFE can be carried out in suspension in an organic medium or in water or in aqueous emulsion, in the presence of a radical initiator, at a temperature generally comprised between -20°C and 150°C, preferably between 0°C and 100°C, more preferably between 10°C and 70°C. The reaction pressure is generally in the range 1.5-80 bar, preferably 3-37 bar, still more preferably 4-26 bar.

As radical initiators it can for example be used:

- i) bis-acylperoxides of formula  $(R_f-CO-O)_2$ , wherein  $R_f$  is a  $C_1-C_{10}$  (per)haloalkyl (see for example patents EP 185,242 and USP 4,513,129), or a perfluoropolyoxyalkylene group (see for example patents EP 186,215 and USP 5,021,516); among them, bis-trichloroacetylperoxide and bis-dichlorofluoroacetylperoxide are particularly preferred (see USP 5,569,728);
- ii) water-soluble inorganic peroxides, as monovalent cation persulphates or perphosphates; the sodium and potassium

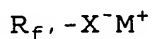


persulphates are particularly preferred;

iii) organic or inorganic redox systems, as potassium persulphate/sodium sulphite, terbutylhydroperoxide/meta-bisulphite.

The suspension copolymerization can be carried out, optionally by using solvents for the monomers, optionally by using water to favour the dispersion of the heat developed in the reaction. As organic solvents, chlorofluorocarbons, as  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  (CFC-12),  $\text{CCl}_3\text{F}$  (CFC-11),  $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$  (CFC-113),  $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$  (CFC-114), or hydrofluorocarbons, optionally containing oxygen, can be used. In particular fluoropolyethers having at least one, preferably two hydrogenated end groups of the  $-\text{CF}_2\text{H}$ ,  $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ ,  $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{H}$  type can be used. The radical initiator amount is comprised between 0.003% and 10% by weight with respect to the total monomer amount.

The emulsion copolymerization is carried out in the presence of fluorinated surfactants as those described, for example, in USP 4,360,652 and USP 4,025,709. Said fluorinated surfactants have general formula



wherein  $\text{R}_f$  is a  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{14}$  (per)fluoroalkyl chain or a (per)fluoropolyoxyalkylene chain,  $\text{X}^-$  is  $-\text{COO}^-$  or  $-\text{SO}_3^-$ ,  $\text{M}^+$  is selected from:  $\text{H}^+$  and one alkaline metal ion, preferably  $\text{K}^+$  or  $\text{Na}^+$ . The Example of said surfactants are: sodium perfluorooctanoate;

(per)fluoropolyoxyalkylenes ended with one or more carboxylic groups; sulphonic acid salts of formula  $R_{f,,}-C_2H_4SO_3H$ , wherein  $R_{f,,}$  is a  $C_4-C_{10}$  perfluoroalkyl (see USP 4,025,709).

A copolymer having a low molecular weight (high Melt Flow Index MI) is preferable obtained by using a high synthesis temperature ( $60^{\circ}C-80^{\circ}C$ ) combined with a high concentration of free radicals deriving from the initiator.

It is also possible to use chain transfer agents to obtain low molecular weights, formed for example of halogenated hydrocarbons, as chloroform or HCFC-123 or ethane or methane in amounts between 0.001 and 5% by weight, referred to the initial monomers.

The copolymerization process can be carried out in the presence of dispersions, emulsions or microemulsions of perfluoropolyoxyalkylenes, according to what described in USP 4,789,717 and USP 4,864,006, or also of fluoropolyoxyalkylene microemulsions according to what described in USP 5,498,680.

The process for the preparation of the invention copolymers is preferably carried out in the presence of a (per)fluoropolyoxyalkylenes microemulsion containing as surfactant a  $Na^+$  or  $K^+$  salt of sulphonic or carboxylic derivatives of perfluoroalkyls or perfluoropolyoxyalkylenes and of a radical initiator as sodium or potassium persulphate.

The invention composition, containing a total amount of

ethylene higher than 5% by moles, is prepared by emulsion polymerization by first charging the reactor with all the CTFE and continuously feeding ethylene (E) until a prefixed partial CTFE conversion, preferably until reaching a CTFE conversion from 40 to 80% by weight, then by stopping the ethylene feeding and continuing the polymerization up to a substantial CTFE conversion. A polymeric E-rich E/CTFE fraction and a polymeric E/CTFE fraction having a low E content, are thus obtained. The composition formed by the two fractions has, at equal content of E, a second melting temperature higher than that of the copolymer having in all the polymeric chains the same ethylene content.

Alternatively the polymeric composition containing a total amount of ethylene higher than 5% by moles can be obtained by first charging all the CTFE and polymerizing only the CTFE up to a prefixed CTFE partial conversion, preferably to a conversion from 20 to 60% by weight; then continuously feeding the ethylene up to a substantial conversion of the remaining CTFE.

Another method to prepare the composition containing an ethylene total amount higher than 5% by moles consists in mixing the polymeric latexes or the powders of the two above described polymeric fractions, separately prepared.

The invention composition, containing an ethylene total

amount lower than 5% by moles (from 0.5 to less than 5% by moles), can be prepared with the above described processes to obtain copolymers wherein the ethylene amount is higher than 5%. Another process to prepare these polymers wherein the chains have the same ethylene content, lower than 5%, can be carried out by polymerization of the two monomers wherein CTFE is first charged and then ethylene is continuously fed.

The Applicant has furthermore unexpectedly found that the invention compositions foam in extrusion without using foaming agents or inert gases but by mere addition of nucleating agents.

Another object of the present invention are foamable compositions consisting essentially of:

- A) 50-99.9% by weight, preferably 70-95%, of the above described thermoprocessable polymeric composition, formed by E/CTFE copolymers containing from 0.5 to 20% by moles of E, optionally in combination with CTFE homopolymer, wherein the composition contains in total from 90 to 99.5% by moles of chlorotrifluoroethylene (CTFE) and from 0.5 to 10% by moles of ethylene (E); said polymeric composition having a second melting temperature ( $T_{mII}$ ) higher than 185°C, preferably higher than 200°C;
- B) 0.1-50% by weight of a nucleating agent, in fine powder, having an average particle size lower than 50 micron,

preferably lower than 20 micron, and melting temperatures higher than 250°C.

The nucleating agents are preferably used in amounts from 5 to 30% by weight, more preferably from 10 to 20%.

The preferred nucleating agent is the tetrafluoroethylene homopolymer (PTFE) or its copolymers having a second melting temperature higher than 250°C.

Examples of tetrafluoroethylene (TFE) copolymers are TFE copolymers with perfluoroalkylvinylethers wherein the alkyl is a C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> (for example the commercial products Hyflon® MFA and PFA), TFE copolymers with perfluorodioxoles, or TFE copolymers with hexafluoropropene (FEP), optionally containing perfluoroalkylvinylethers.

More preferably as nucleating agent B) the tetrafluoroethylene homopolymer (PTFE) is used having a number average molecular weight lower than 1,000,000, preferably lower than 500,000. Said PTFE can be obtained by irradiating with gamma rays or electron beam PTFE powders obtained by dispersion or suspension polymerization processes and then milling said irradiated powders.

With the dispersion polymerization processes latexes having a particle size of 0.1-0.3 micron are obtained. After coagulation the powder particle sizes increase to about 100-500 micron. Said powders are irradiated with gamma rays and

then milled to obtain powders having final particle sizes lower than 15 micron (commercial product PTFE Algoflon® L 206 and Algoflon® L 203).

With the suspension polymerization processes, powders having particle sizes of 2-5 mm are obtained. Said powders are irradiated with electron beam and then milled to obtain powders having a final particle size lower than 15 micron.

The number average molecular weight of the irradiated PTFE has values lower than 1,000,000, generally lower than 500,000 and is calculated by the total amount  $N_g$  (expressed in moles/kg) of the PTFE end groups  $-CF_2COOH$  and  $-CF_2COF$ , determined by FT-IR spectroscopy. The number average molecular weight ( $M_n$ ) is calculated by means of the following formula  $M_n = 2000/N_g$ .

Other nucleating agents which can be used according to the invention are for example boron nitride, silicon nitride, silica, alumina, talc, zinc sulphide.

The foamable invention compositions can also contain known additives of the prior art for foamable compositions such as thermal stabilizers, UV stabilizers, pigments, antifiame, reinforcing agents.

By thermomolding or extrusion of the foamable compositions A)+B), foamed molded articles and in particular foamed coatings of electric cables are obtained.

The following Examples are given for illustrative and not limitative purposes of the present invention.

## EXAMPLES

### CHARACTERIZATION

The following characterizations carried out on the materials of the Examples are indicated hereinafter:

- Melt Flow Index (M.I.)

The M.I. of the fluorinated polymers is measured according to the ASTM D 1238 method with a 10 kg load.

- Second melting ( $T_{mII}$ ) and crystallization  $T_{xx}$ ) temperature

The  $T_{mII}$  and the  $T_{xx}$  of the fluorinated polymers are determined by differential scanning calorimetry (DSC) at a scanning rate equal to 10°C/min.

- Void %

It has been calculated by means of the following equation:

Void % =  $100 * (\rho_c - \rho_m) / \rho_c$  wherein:

$\rho_c$  = calculated density of the composition A)+B) obtained by the weight average of the measured densities of A) and B);

$\rho_m$  = density of the extruded specimen determined according to the ASTM D 792 method.

- Mechanical properties

The mechanical properties have been obtained according to

the ASTM D 1708 method at 23°C by using compression molded specimens.

- Loss factor ( $\tan\delta$ )

The  $\tan\delta$  is defined as the ratio between the real part and the imaginary part of the dielectric constant at the defined frequency. The  $\tan\delta$  for frequencies around 100 MHz has been determined by the resonance curve analysis in a cylindrical cavity of suitable sizes. In particular  $\tan\delta$  has been determined as the inverse of the quality factor  $Q$ , defined by the  $f/\Delta f$  ratio, wherein  $f$  is the resonance frequency and  $\Delta f$  is the resonance peak width at half power. The instrumental factor is eliminated by subtracting the contribution in parallel of the cavity in vacuum  $Q_0$  according to the relation  $1/Q = 1/Q_{\text{exp}} - 1/Q_0$ .

- % By moles of ethylene

The ethylene content has been determined by FT-IR analysis after suitable calibration carried out by using some reference polymer specimens of which the % by moles of ethylene is known, determined by carbon elemental analysis.

EXAMPLE 1

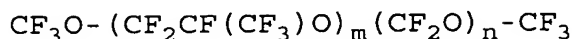
In an enamelled autoclave equipped with enamelled baffles and stirrer working at 300 rpm were introduced in sequence:

- 8.2 l of demineralized water;



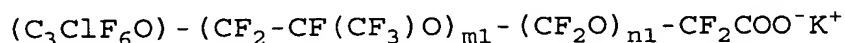
- 112.5 g of a microemulsion formed by:

20% by weight of Galden® D02 having formula



with  $m/n = 20$  and number average molecular weight of 450;

40% by weight of a surfactant of formula



with  $m1/n1 = 82.7$  and number average molecular weight of 527;

40 % by weight of  $\text{H}_2\text{O}$ ;

- 4 kg of chlorotrifluoroethylene.

The autoclave was brought to the reaction temperature of  $50^\circ\text{C}$  obtaining a pressure of 12.8 bar. Then it was started to feed ethylene with a flow-rate of 25 g/hour and 19 g of potassium persulphate dissolved in 800 g of demineralized water were introduced.

The ethylene feeding was continued for 2 hours, then it was stopped and the polymerization reaction continued until obtaining a pressure decrease of 3 bar with respect to that initial. The total reaction duration was 270 minutes.

The obtained latex discharged from the autoclave was diluted with demineralized water up to a concentration of 195.7 g of polymer per kg of latex.

From the latex the polymer was precipitated by cooling at the temperature of  $-20^\circ\text{C}$ , which was then separated and dried

at 150°C for 16 hours obtaining 3.5 kg of compound.

The percentage by moles of ethylene in the polymer, the M.I., the second melting temperature ( $T_{mII}$ ), the crystallization temperature ( $T_{xx}$ ), and the mechanical properties measured both before and after the thermal treatment at 160°C for 7 days, are reported in Table 1.

#### EXAMPLE 2

The Example 1 was repeated, except that ethylene was fed with a flow rate of 15 g/hour. The reaction total duration was 346 minutes.

The obtained latex discharged from the autoclave was diluted with demineralized water to a concentration of 201.1 g of polymer for kg of latex which is treated as in the Example 1 to obtain the compound.

The percentage by moles of ethylene in the polymer, the M.I., the second melting temperature ( $T_{mII}$ ), the crystallization temperature ( $T_{xx}$ ), and the mechanical properties measured both before and after the thermal treatment at 160°C for 7 days, are reported in Table 1.

#### EXAMPLE 3 (comparative)

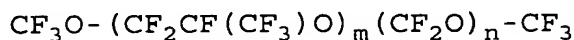
The PCTFE homopolymer latex was prepared according to patent EP-A-1,067,146.

In an enamelled autoclave equipped with enamelled baffles and stirrer working at 300 rpm were introduced in sequence:

- 6.5 l of demineralized water;

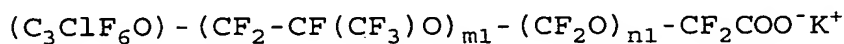
- 225 g of a microemulsion formed by:

20% by weight of Galden® D02 having formula



with  $m/n = 20$  and number average molecular weight of 450;

40% by weight of a surfactant of formula



with  $m1/n1 = 82.7$  and number average molecular weight of 527;

40 % by weight of  $\text{H}_2\text{O}$ ;

- 4 kg of chlorotrifluoroethylene.

The autoclave was then brought to the reaction temperature of 40°C obtaining a pressure of 9.8 bar. Then 64 g of potassium persulphate dissolved in 2.5 l of demineralized water were introduced.

The polymerization was continued until obtaining a pressure decrease of 4 bar with respect to its initial value. The reaction total duration was 690 minutes.

The obtained latex has a concentration of 260.9 g of polymer per kg of latex.

From the latex the polymer was precipitated by cooling at the temperature of -20°C, which was then separated and dried at 175°C for 16 hours.

The M.I., the second melting temperature ( $T_{mII}$ ), the cry-

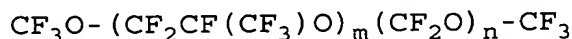
stallization temperature ( $T_{xx}$ ), and the mechanical properties measured both before and after the thermal treatment at 160°C for 7 days are reported in Table 1.

#### EXAMPLE 4

In an enamelled autoclave equipped with enamelled baffles and stirrer working at 300 rpm were introduced in sequence:

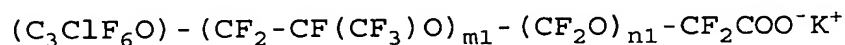
- 8.2 l of demineralized water;
- 112.5 g of a microemulsion formed by:

20% by weight of Galden® D02 having formula



with  $m/n = 20$  and number average molecular weight of 450;

40% by weight of a surfactant of formula



with  $m1/n1 = 82.7$  and number average molecular weight of 527;

40 % by weight of  $\text{H}_2\text{O}$ ;

- 20 g of chloroform;
- 4 kg of chlorotrifluoroethylene.

The autoclave was then brought to the reaction temperature of 60°C and 22 g of ethylene were introduced obtaining a pressure of 16.3 absolute bar. 19 g of potassium persulphate dissolved in 800 g of demineralized water were introduced in the autoclave.

The pressure was maintained constant for 75 minutes by

continuously feeding ethylene in the reactor until a consumption of 40 g. At this point the ethylene feeding was stopped continuing the polymerization until obtaining a pressure decrease of 3 bar with respect to its initial value. The reaction total duration was 135 minutes. Then the autoclave was vented and discharged at room temperature.

The obtained latex was diluted with demineralized water to a concentration of 213.4 g of polymer per kg of latex. The average diameter of the latex particles resulted of 68 nm.

From the latex the polymer was precipitated by cooling at the temperature of  $-20^{\circ}\text{C}$ , which was then separated and dried at  $120^{\circ}\text{C}$  for 16 hours.

The percentage by moles of ethylene in the polymer, the M.I., the second melting temperature ( $T_{\text{mII}}$ ), the crystallization temperature ( $T_{\text{xx}}$ ), and the mechanical properties both before and after the thermal treatment at  $160^{\circ}\text{C}$  for 7 days, are reported in Table 1.

#### EXAMPLE 5 (comparative)

A PCTFE homopolymer was prepared according to the Example 9 of EP 1,067,148.

The mechanical properties, the M.I., the second melting temperature ( $T_{\text{mII}}$ ), the crystallization temperature ( $T_{\text{xx}}$ ) are reported in Table 1. The elastic modulus and the elongation at break after thermal treatment at  $160^{\circ}\text{C}$  for 7 days were not

measured owing to the excessive material brittleness.

#### EXAMPLE 6

The Example 1 was repeated, except that the reaction temperature was fixed at 60°C obtaining a pressure of 16 bar. Then ethylene was fed with a flow rate of 50 g/hour per one hour. The total reaction duration was 150 minutes.

The obtained latex was diluted with demineralized water to a concentration of 196.9 g of polymer for kg of latex. The average latex particle diameter is of 97 nm.

From the latex the polymer was precipitated by cooling at the temperature of -20°C, which was then separated and dried at 150°C for 16 hours.

The percentage by moles of ethylene in the polymer, the M.I., the second melting temperature ( $T_{mII}$ ), the crystallization temperature ( $T_{xx}$ ), and the mechanical properties are reported in Table 2.

A part of the powder obtained from the latex was granulated in a conic twin-screw extruder (screw diameter ranging from 42.5 mm in the hopper to 28.5 mm at the head) by Brabender, in corrosion-resistant steels as Hastelloy and Inconel.

The three extruder heating zones were set, starting from the hopper, at 175°C, 230°C and 250°C. The head temperature was set at 260°C. The extruder worked at 3 rpm with a pressure at

the head of about 15 bar and a melt temperature of 260°C.

The obtained granules were extruded in the equipment for the M.I. determination at a temperature of 265°C obtaining an extruded string (spaghetti).

The void % of the extruded string is reported in Table 4.

#### EXAMPLE 7

The Example 6 was repeated, except that the ethylene was fed with a flow rate of 30 g/hour per one hour. The total reaction duration was 180 minutes.

The obtained latex was diluted with demineralized water to a concentration of 180.9 g of polymer for kg of latex.

From the latex the polymer was precipitated by cooling at the temperature of -20°C, which was then separated and dried at 150°C for 16 hours.

The percentage by moles of ethylene in the polymer, the M.I., the second melting temperature ( $T_{mII}$ ), the crystallization temperature ( $T_{xx}$ ), and the mechanical properties are reported in Table 2.

#### EXAMPLE 8 (comparative)

The M.I., the second melting temperature ( $T_{mII}$ ), the crystallization temperature ( $T_{xx}$ ), and the mechanical properties of a PCTFE homopolymer prepared as in the Example 8 of EP 1,067,148, are reported in Table 2.

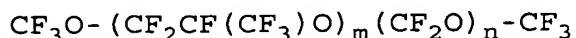
#### EXAMPLE 9

In an enamelled autoclave equipped with enamelled baffles and stirrer working at 300 rpm were introduced in sequence:

- 8.2 l of demineralized water;

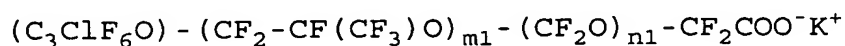
- 112.5 g of a microemulsion formed by:

20% by weight of Galden® D02 having formula



with  $m/n = 20$  and number average molecular weight of 450;

40% by weight of a surfactant of formula



with  $m1/n1 = 82.7$  and number average molecular weight of 527;

40 % by weight of  $\text{H}_2\text{O}$ ;

- 20 g of chloroform;

- 4 kg of chlorotrifluoroethylene.

The autoclave was brought to the reaction temperature of 60°C obtaining a pressure of 16.3 bar. Then it was started to feed ethylene with a flow rate of 12 g/hour and 19 g of potassium persulphate dissolved in 800 g of demineralized water were introduced.

The ethylene feeding was continued for the whole polymerization duration until obtaining a pressure decrease of 3 bar with respect to that initial. The total reaction duration was 180 minutes.

The obtained latex was diluted with demineralized water



to a concentration of 170.1 g of polymer per kg of latex. The average diameter of the latex particles is 78 nm.

From the latex the polymer was precipitated by cooling at the temperature of  $-20^{\circ}\text{C}$ , which was then separated and dried at  $120^{\circ}\text{C}$  for 16 hours.

The percentage by moles of ethylene in the polymer was of 2.6% by moles, the M.I. was equal to 13.6 g/10', the second melting temperature ( $T_{\text{mII}}$ ) was  $195.0^{\circ}\text{C}$ , the crystallization temperature ( $T_{\text{xx}}$ ) was  $158.2^{\circ}\text{C}$  and the elongation at break was 143%.

#### EXAMPLE 10 (comparative)

The Example 9 was repeated, except that chloroform was not charged and that the ethylene was fed with a flow rate of 24 g/hour.

After 150 reaction minutes the working pressure decreased of 3 bar with respect to its initial value, then the autoclave was vented and discharged at room temperature.

The obtained latex had a concentration of 279.4 g of polymer per kg of latex.

From two litres of latex the polymer was precipitated by cooling at the temperature of  $-20^{\circ}\text{C}$ , which was then separated and dried at  $120^{\circ}\text{C}$  for 16 hours.

The so obtained powder was granulated under the same conditions of the Example 6.

The percentage by moles of ethylene in the polymer, the M.I., the second melting temperature ( $T_{mII}$ ), the crystallization temperature ( $T_{xx}$ ), and the measured mechanical properties are reported in Table 3.

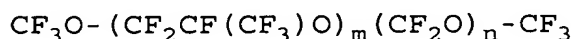
EXAMPLE 11 (comparative)

A PCTFE homopolymer latex was prepared according to patent EP-A-1,067,146.

In an enamelled autoclave equipped with enamelled baffles and stirrer working at 300 rpm were introduced in sequence:

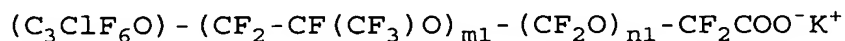
- 8.2 l of demineralized water;
- 90 g of a microemulsion formed by:

20% by weight of Galden® D02 having formula



with  $m/n = 20$  and number average molecular weight of 450;

40% by weight of a surfactant of formula



with  $m1/n1 = 82.7$  and number average molecular weight of 527;

40 % by weight of  $\text{H}_2\text{O}$ ;

- 4 kg of chlorotrifluoroethylene.

The autoclave was then brought to the reaction temperature of 50°C obtaining a pressure of 12 bar. Then 19 g of potassium persulphate dissolved in 800 g of demineralized water were charged.

The polymerization was continued until obtaining a pressure decrease of 3 bar with respect to its initial value. The total reaction duration was 645 minutes.

The obtained latex has a concentration of 265.9 g of polymer per kg of latex.

From two litres of latex the polymer was precipitated by cooling at the temperature of  $-20^{\circ}\text{C}$ , which was then separated and dried at  $120^{\circ}\text{C}$  for 16 hours. The so obtained powder was granulated as in the Example 6.

The M.I., the second melting temperature ( $T_{\text{mII}}$ ), the crystallization temperature ( $T_{\text{xx}}$ ) and the mechanical properties are reported in Table 3.

#### EXAMPLE 12

0.5 kg of the latex prepared in the Example 10 were mixed with 1.5 kg of the latex prepared in the Example 11.

From the obtained mixture the polymer was precipitated by cooling at the temperature of  $-20^{\circ}\text{C}$ . Then the product was separated and dried at  $120^{\circ}\text{C}$  for 16 hours. The so obtained powder was granulated as in the Example 6.

The percentage by moles of ethylene in the polymer, the M.I., the second melting temperature ( $T_{\text{mII}}$ ), the crystallization temperature ( $T_{\text{xx}}$ ), and the mechanical properties are reported in Table 3.

#### EXAMPLE 13

1 kg of the latex prepared in the Example 10 was mixed with 1 kg of the latex prepared in the Example 11.

From the obtained mixture the polymer was precipitated by cooling at the temperature of  $-20^{\circ}\text{C}$ . Then the product was separated and dried at  $120^{\circ}\text{C}$  for 16 hours. The so obtained powder was granulated as in the Example 6.

The percentage by moles of ethylene in the polymer, the M.I., the second melting temperature ( $T_{\text{mII}}$ ), the crystallization temperature ( $T_{\text{xx}}$ ), and the mechanical properties are reported in Table 3.

#### EXAMPLE 14

1.5 kg of the latex prepared in the Example 10 were mixed with 0.5 kg of the latex prepared in the Example 11.

From the obtained mixture the polymer was precipitated by cooling at the temperature of  $-20^{\circ}\text{C}$ . Then the product was separated and dried at  $120^{\circ}\text{C}$  for 16 hours. The so obtained powder was granulated as in the Example 6.

The percentage by moles of ethylene in the polymer, the M.I., the second melting temperature ( $T_{\text{mII}}$ ), the crystallization temperature ( $T_{\text{xx}}$ ), and the mechanical properties are reported in Table 3.

#### EXAMPLE 15

285 g of the product in powder obtained in the Example 6 were mixed with 15 g of a TFE homopolymer (PTFE) obtained by

suspension polymerization and subjected to irradiation with electron beam and subsequent milling, having a number molecular weight of 100,000 and an average particle size of 10 micron, commercially available as POLYMIST F5A by Ausimont S.p.A.

The dry blend was granulated as in the Example 6. The obtained granules were extruded in the equipment for the M.I. measurement at a temperature of 265°C obtaining an extruded string.

The void % of the extruded string is reported in Table 4.

#### EXAMPLE 16

240 g of the product in powder obtained in the Example 6 were mixed with 60 g of the same PTFE used in the Example 15. The blend was granulated and then extruded in a string as in the Example 15.

The void % of the extruded string is reported in Table 4.

#### EXAMPLE 17

##### Determination of electric properties

The  $\tan\delta$  was measured at 100 MHz of the following polymers:

- A) the copolymers of the Examples 1, 4, 14;
- B) the PCTFE homopolymer of the Example 5 (comparative);
- C) an E/CTFE copolymer containing an equimolar amount of E and CTFE, marketed with the name of Halar 500® by

Ausimont S.p.A.;

- D) an E/CTFE copolymer containing 57% by moles of CTFE and 43% by moles of ethylene.

The measurements were carried out on compression molded specimens having a thickness of about 0.5 mm.

The specimen  $\tan\delta$  is reported in Table 5.

Table 1

Example No.	1	2	3 (comp)	4	5 (comp)
Ethylene (% by moles)	3.8	2.3	---	5.7	---
MI (g/10')	0.7	1.3	1.0	10.5	7.7
T <sub>mII</sub> (°C)	209.2	210.6	214.8	205.9	213.3
T <sub>xx</sub> (°C)	166.6	172.7	183.0	157.3	177.9
<b>Mechanical properties at 23°C</b>					
Elastic Modulus (MPa)	1128	1155	1206	1320	1331
Yield stress (MPa)	33.6	37.5	44.6	32	45.1
Yield strain (%)	6	6.5	6.5	5	-
Stress at break (MPa)	37.9	39.8	44.6	24	24.8
Elongation at break (%)	171	189	148	165	40
<b>After thermal rating (160°C for 7 days)</b>					
Elastic Modulus (MPa)	1162	1394	1601	1284	brittle
Yield stress (MPa)	36.8	41.3	50.8	3	not punchable
Yield strain (%)	5	5	5	5	-
Stress at break (MPa)	40	41.5	51	27	-
Elongation at break (%)	160	197	28	125	-

Table 2

Example No.	6	7	8 (comp)
Ethylene (% by moles)	3.8	2.1	---
MI (g/10')	4.6	3.2	3.4
T <sub>mII</sub> (°C)	209.2	210.1	213.4
T <sub>xx</sub> (°C)	169.9	173.6	170.5
<u>Mechanical properties at 23°C</u>			
Elastic Modulus (MPa)	1095	1193	1550
Yield stress (MPa)	36.4	39.5	43.8
Yield strain (%)	5.5	6	-
Stress at break (MPa)	36.4	39.6	29.2
Elongation at break (%)	216	149	65.3

Table 3

Example No.	10 (comp)	12	13	14	11 (comp)
Ethylene (% by moles)	5.1	1.3	2.6	3.8	---
MI (g/10')	22.9	15.6	19.4	18.2	13.3
T <sub>mII</sub> (°C)	179.8	212.0	211.5	210.6	213.4
T <sub>xx</sub> (°C)	145.0	182.0	173.2	167.6	182.0
<u>Mechanical properties at 23°C</u>					
Elastic Modulus (MPa)	1,104	1,295	1,203	1,280	1,343
Yield stress (MPa)	34.5	43	39.7	39.3	46.8
Yield strain (%)	6	6	6	6	6
Stress at break (MPa)	34.5	43	39.9	39.5	47
Elongation at break (%)	161	186	188	191	67



Table 4

Example No.	Mixture composition (% by weight)		Void %
	Copolymer A	Nucleating Agent B	
6	100	-	0
15	95	5	28.0
16	80	20	36.5

Table 5

Example No.	Polymer molar composition		Specimen thickness (mm)	Frequency (MHz)	tan $\delta$ *10 <sup>+4</sup>
	E (%mol.)	CTFE (%mol.)			
1	3.8	96.2	0.51	115.0	51.0
4	5.7	94.3	0.48	101.1	57.1
14	3.8	96.2	0.50	112.0	57.0
5 (comp)	-	100	0.52	114.6	38.0
E/CTFE	43	57	0.59	113.7	91.1
Halar 500 <sup>R</sup>	50	50	0.52	113.6	93.3

## CLAIMS

1. A thermoprocessable polymeric composition comprising ethylene/chlorotrifluoroethylene copolymers containing from 0.5 to 20% by moles of ethylene, optionally in combination with the chlorotrifluoroethylene homopolymer, wherein the composition contains in total from 90 to 99.5% by moles of chlorotrifluoroethylene and from 0.5 to 10% by moles of ethylene; said polymeric composition having a second melting temperature ( $T_{mII}$ ) higher than 185°C, preferably higher than 200°C.
2. A composition according to claim 1, containing in total from 1 to 6% by moles of ethylene, preferably from 1 to 5% by moles.
3. A composition according to claims 1-2, having a Melt Flow Index (M.I.) higher than 0.5 g/10', preferably higher than 2.0 g/10'.
4. Compositions according to claims 1-3, comprising a nucleating agent.
5. Foamable compositions according to claims 1-4 consisting essentially of:
  - A) 50-99.9% by weight, preferably 70-95%, of the thermoprocessable polymeric composition according to claims 1-3;
  - B) 0.1-50% by weight of a nucleating agent, under fine

powder, having an average particle size lower than 50 micron, preferably lower than 20 micron, and a melting temperature higher than 250°C.

6. Foamable compositions according to claims 4-5, wherein the nucleating agent is selected between the tetrafluoroethylene homopolymer (PTFE) or its copolymers having second melting temperatures higher than 250°C.
7. Foamable compositions according to claims 1-6, wherein the nucleating agent B) is the tetrafluoroethylene homopolymer (PTFE) having a number average molecular weight lower than 1,000,000, preferably lower than 500,000.
8. Foamable compositions according to claim 6, wherein the TFE copolymers are selected from the TFE copolymers with perfluoroalkylvinylethers wherein the alkyl is a C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, TFE copolymers with perfluorodioxoles, or TFE copolymers with hexafluoropropene (FEP), optionally containing perfluoroalkylvinylethers from 1 to 3 carbon atoms.
9. Foamable compositions according to claims 4-8, wherein the nucleating agent B) is a polytetrafluoroethylene (PTFE) irradiated with gamma rays or electron beam.
10. Compositions according to claims 4-9, wherein the nucleating agent is used in an amount from 5 to 30% by weight, more preferably from 10 to 20%.

11. Foamed molded articles and foamed coatings of electric cables obtainable according to claims 4-10.
12. A process to prepare the composition according to claims 1-3 by emulsion copolymerization of ethylene with chlorotrifluoroethylene (CTFE) wherein all the CTFE is first charged in the reactor, continuously feeding the ethylene until a partial CTFE conversion, preferably from 40 to 80% by weight, then by interrupting the ethylene feeding and continuing the polymerization until a substantial CTFE conversion.

AF 2763/031/IT

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione SOLVAY SOLEXIS S.p.A.

Residenza MILANO

codice

2) Denominazione

Residenza

codice

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome SAMA DANIELE

cod. fiscale

denominazione studio di appartenenza SAMA PATENTS

via G.B. MORGAGNI

n.

2

città MILANO

cap

20129

(prov)

MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via

n.

città

cap

(prov)

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/scl)

gruppo/sottogruppo

"COMPOSIZIONI TERMOPROCESSABILI A BASE DI CTFE"

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI

NO

☒

SE ISTANZA: DATA

N° PROTOCOLLO

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

1) ABUSLEME JULIO A.

3)

BASSI MATTIA

2) MANZONI CLAUDIA

4)

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato  
S/R

1)

2)

SCIoglimento RISERVE

Data

N° Protocollo

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CONTINUE DI MICROORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) ☐ PROV n. pag. 32

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare).....

Doc. 2) ☐ PROV n. tav. 1

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare).....

Doc. 3) ☐ X

lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale.....

Doc. 4) ☐ RIS

designazione inventore.....

Doc. 5) ☐ RIS

documenti di priorità con traduzione in italiano.....

Doc. 6) ☐ RIS

autorizzazione o atto di cessione.....

Doc. 7) ☐

2003/04/2003 DUECENTO VANTURO/80

8) attestati di versamento, totale 100

obbligatorio

COMPILATO IL

01/04/2003

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

p. SOLVAY SOLEXIS S.p.A.

CONTINUA SI/NO

NO

SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO

SI

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI

MILANO

codice 115

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2003A 009642

Reg. A.

L'anno millenario DUEMILATRE

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di 00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraindicato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL RAPPRESENTANTE PURA INFORMATO DEL CONTENUTO

DELLA CIRCOLARE N.423 DEL 03/03/2003 EFFETTUA IL DEPOSITO CON

RISERVA DI LETTERA DI INCARICO

IL DEPOSITANTE

dell'Ufficio

L'UFFICIALE ROGANTE

M. CORTONESE

## RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

M12003A000642

REG. A

DATA DI DEPOSITO

10/04/2003 AF 2763/031

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

/ / /

## D. TITOLO

"COMPOSIZIONI TERMOPROCESSABILI A BASE DI CTFE"

## L. RIASSUNTO

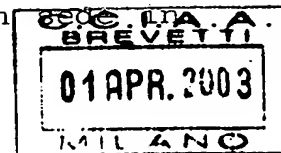
COMPOSIZIONE POLIMERICA TERMOPROCESSABILE COSTITUITA DA COPOLIMERI ETILENE/CLOROTRIFLUOROETILENE CONTENENTI DALLO 0,5 AL 20% IN MOLI DI ETILENE, OPZIONALMENTE IN COMBINAZIONE CON L'OMOPOLIMERO DEL CLOROTRIFLUOROETILENE, IN CUI LA COMPOSIZIONE CONTIENE IN TOTALE DAL 90 AL 99,5% IN MOLI DI CLOROTRIFLUOROETILENE E DALLO 0,5-10% IN MOLI DI ETILENE; DETTA COMPOSIZIONE POLIMERICA AVENTE UNA TEMPERATURA DI SECONDA FUSIONE ( $T_{mII}$ ) SUPERIORE A 185°C, PREFERIBILMENTE SUPERIORE A 200°C.

## M. DISEGNO



Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

SOLVAY SOLEXIS S.p.A., di nazionalità italiana, con  
Milano, Via Turati, 12.



\* \* \* \* \*

La presente invenzione si riferisce a una composizione polimerica termoprocessabile a base di clorotrifluoroetilene (CTFE) contenente almeno il 90% in moli di CTFE, avente in combinazione buone proprietà meccaniche ed elettriche utili in particolare nel rivestimento di cavi elettrici.

Più in particolare detta composizione, oltre alla combinazione di buone proprietà meccaniche ed elettriche, presenta una temperatura di seconda fusione superiore a 185°C ed è pertanto utilizzabile per ottenere manufatti strutturalmente stabili fino ad una temperatura di 160°C.

E' noto nell'arte che l'omopolimero del CTFE (PCTFE) è una resina fluorurata avente eccellente resistenza chimica con buone proprietà di impermeabilità ai gas e vapori, e buone proprietà di isolamento elettrico. Tuttavia esso presenta proprietà meccaniche tipiche di un materiale fragile, cioè un alto valore di modulo elastico e un allungamento a rottura scadente, in particolare dopo essere stato sottoposto ad invecchiamento termico (thermal ageing) a temperature superiori a 100°C.

Come noto gli omopolimeri del CTFE ad alta viscosità, cioè basso Melt Flow Index (MI) ed alto peso molecolare,

mostrano proprietà meccaniche migliori di quelli aventi bassa viscosità, cioè alto Melt Flow Index e basso peso molecolare. Tuttavia il PCTFE ad altissima viscosità è difficilmente processabile nelle apparecchiature usate per l'ottenimento di articoli formati quali tubi, lastre, films e rivestimenti di cavi elettrici.

Era sentita l'esigenza di avere a disposizione un polimero termoprocessabile del CTFE avente in combinazione:

- buone proprietà meccaniche, in particolare un elevato allungamento a rottura, anche dopo invecchiamento termico (thermal ageing) a temperature superiori a 100°C;
- buone proprietà di isolamento elettrico, in particolare bassi valori di fattore di perdita ( $\tan\delta$ );
- capacità di dare manufatti strutturalmente stabili fino ad una temperatura di 160°C.

La Richiedente ha inaspettatamente e sorprendentemente trovato composizioni polimeriche termoprocessabili a base di CTFE che permettono di risolvere il problema tecnico sopra indicato.

Costituisce pertanto oggetto della presente invenzione una composizione polimerica termoprocessabile comprendente copolimeri E/CTFE contenenti dallo 0,5 al 20% in moli di E, opzionalmente in combinazione con l'omopolimero del CTFE, in cui la composizione contiene in totale dal 90 al 99,5% in moli di clorotrifluoroetilene (CTFE) e dallo 0,5-10% in moli di



etilene (E); detta composizione polimerica avente una temperatura di seconda fusione ( $T_{mII}$ ) superiore a 185°C, preferibilmente superiore a 200°C.

La composizione dell'invenzione contiene in totale preferibilmente dall'1 al 6% in moli di etilene, più preferibilmente dall'1 al 5% in moli.

La composizione dell'invenzione ha preferibilmente un Melt Flow Index (MI) superiore a 0,5 g/10', più preferibilmente superiore a 2,0 g/10'.

La copolimerizzazione dell'etilene con CTFE può essere effettuata in sospensione in un mezzo organico o in acqua oppure in emulsione acquosa, in presenza di un iniziatore radicalico, ad una temperatura generalmente compresa fra -20°C e 150°C, preferibilmente tra 0°C e 100°C, più preferibilmente fra 10°C e 70°C. La pressione di reazione è generalmente compresa tra 1,5 e 80 bar, preferibilmente tra 3 e 37 bar, ancora più preferibilmente tra 4 e 26 bar.

Quali iniziatori radicalici si possono ad esempio impiegare:

- i) i bis-acilperossidi di formula  $(R_f-CO-O)_2$ , dove  $R_f$  è un (per)alcoale C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> (vedi ad esempio i brevetti EP 185.242 e USP 4.513.129), oppure un gruppo perfluoropoliossialchilenico (vedi ad esempio i brevetti EP 186.215 e USP 5.021.516); tra di essi, particolarmente preferiti sono il bis-tricloroacetilperossido ed il

bis-diclorofluoroacetilperossido (vedi brevetto USP 5.569.728);

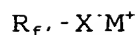
ii) i perossidi inorganici solubili in acqua, quali i persolfati od i perfosfati di cationi monovalenti; particolarmente preferiti sono il persolfato di sodio e di potassio;

iii) i sistemi redox organici od inorganici, quali potassio persolfato/sodio solfito, terbutilidroperossido/metabisolfito.

La copolimerizzazione in sospensione può essere effettuata, opzionalmente con impiego di solventi per i monomeri, eventualmente impiegando acqua per favorire la dispersione del calore sviluppato in reazione. Quali solventi organici si possono impiegare clorofluorocarburi, quali  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  (CFC 12),  $\text{CCl}_3\text{F}$  (CFC-11),  $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$  (CFC-113),  $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$  (CFC-114), o idrofluorocarburi, eventualmente contenenti ossigeno. In particolare si possono utilizzare fluoropolietere con almeno uno, preferibilmente due terminali idrogenati del tipo  $-\text{CF}_2\text{H}$ ,  $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ ,  $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{H}$ . La quantità di iniziatore radicalico è compresa tra 0,003% e 10% in peso rispetto alla quantità totale di monomeri.

La copolimerizzazione in emulsione viene effettuata in presenza di tensioattivi fluorurati come quelli descritti, ad esempio, nei brevetti USP 4.360.652 e USP 4.025.709. Detti tensioattivi fluorurati hanno formula generale





dove  $R_{f'}$  è una catena (per)fluoroalchilica  $C_5-C_{14}$  oppure una catena (per)fluoropoliossialchilenica,  $X^+$  è  $-COO^-$  o  $-SO_3^-$ ,  $M^+$  è scelto tra:  $H^+$  e uno ione di un metallo alcalino, preferibilmente  $K^+$  o  $Na^+$ . Esempi di tali tensioattivi sono: perfluoroot-tanoato di sodio; (per)fluoropoliossialchileni terminati con uno o più gruppi carbossilici; sali di acidi solfonici di formula  $R_{f'}-C_2H_4SO_3H$ , dove  $R_{f'}$  è un perfluoroalchile  $C_4-C_{10}$  (vedi il brevetto USP 4.025.709).

Per ottenere un copolimero avente un basso peso molecolare (alto Melt Flow Index MI) è preferibile utilizzare un'alta temperatura di sintesi ( $60^\circ C-80^\circ C$ ) combinata con un'alta concentrazione di radicali liberi provenienti dall'iniziatore.

E' anche possibile utilizzare agenti trasferitori di catena per l'ottenimento di bassi pesi molecolari, costituiti ad esempio da idrocarburi alogenati, come cloroformio o HCFC-123 oppure da etano o metano in quantità tra lo 0,001 e il 5% in peso, rispetto ai monomeri iniziali.

Il processo di copolimerizzazione può essere effettuato in presenza di dispersioni, emulsioni o microemulsioni di perfluoropoliossialchileni, secondo quanto descritto nei brevetti USP 4.789.717 e USP 4.864.006, o anche di microemulsioni di fluoropoliossialchileni secondo quanto descritto nel brevetto USP 5.498.680.

Il processo per la preparazione dei copolimeri dell'in-

venzione viene preferibilmente effettuato in presenza di una microemulsione di (per)fluoropoliossialchileni contenente come tensioattivo un sale di  $\text{Na}^+$  oppure  $\text{K}^+$  di derivati solfonici o carbossilici di perfluoroalchili o perfluoropoliossialchileni e di un iniziatore radicalico quale persolfato di sodio o potassio.

La composizione dell'invenzione, contenente una quantità totale di etilene superiore al 5% in moli, viene preparata mediante polimerizzazione in emulsione caricando inizialmente il reattore con tutto il CTFE e alimentando in continuo l'etilene (E) fino ad una conversione parziale prefissata del CTFE, preferibilmente fino ad avere una conversione del CTFE dal 40 all'80% in peso, quindi interrompendo l'alimentazione dell'etilene e continuando la polimerizzazione fino ad una sostanziale conversione del CTFE. Si ottiene in questo modo una frazione polimerica E/CTFE ricca in E e una frazione polimerica E/CTFE a basso contenuto in E. La composizione costituita dalle due frazioni ha, a parità di contenuto totale di E, una temperatura di seconda fusione superiore a quella del copolimero avente in tutte le catene polimeriche lo stesso contenuto di etilene.

In alternativa la composizione polimerica contenente una quantità totale di etilene superiore al 5% in moli può essere ottenuta caricando inizialmente tutto il CTFE e polimerizzando unicamente il CTFE fino ad una conversione parziale prefissata

del CTFE, preferibilmente ad una conversione dal 20 al 60% in peso; quindi alimentando in continuo l'etilene fino ad una sostanziale conversione del restante CTFE.

Un altro metodo per preparare la composizione contenente una quantità totale di etilene superiore al 5% in moli consiste nel miscelare i lattici polimerici oppure le polveri delle due frazioni polimeriche sopra descritte preparate separatamente.

La composizione dell'invenzione, contenente una quantità totale di etilene inferiore al 5% in moli (da 0,5 a minore di 5% in moli), può essere preparata con i processi sopra descritti per ottenere copolimeri in cui la quantità di etilene è maggiore del 5%. Un altro processo per preparare questi polimeri in cui le catene hanno lo stesso contenuto di etilene, inferiore al 5%, si può realizzare mediante polimerizzazione dei due monomeri in cui si carica dapprima il CTFE e poi si alimenta in continuo l'etilene.

La Richiedente ha inoltre inaspettatamente trovato che le composizioni dell'invenzione si espandono in estrusione senza usare agenti espandenti o gas inerti ma per semplice aggiunta di agenti nucleanti.

Costituiscono un altro oggetto della presente invenzione composizioni espandibili essenzialmente costituite da:

- A) 50-99,9% in peso, preferibilmente 70-95%, della composizione polimerica termoprocessabile descritta sopra,

costituita da copolimeri E/CTFE contenenti dallo 0,5 al 20% in moli di E, opzionalmente in combinazione con l'omopolimero del CTFE, in cui la composizione contiene in totale dal 90 al 99,5% in moli di clorotrifluoroetilene (CTFE) e dallo 0,5-10% in moli di etilene (E); detta composizione polimerica avente una temperatura di seconda fusione ( $T_{mII}$ ) superiore a 185°C, preferibilmente superiore a 200°C;

- B) 0,1-50% in peso di un agente nucleante, in polvere fine, avente dimensione media delle particelle inferiore a 50 micron, preferibilmente inferiore a 20 micron, e temperature di fusione superiori a 250°C.

Gli agenti nucleanti vengono preferibilmente impiegati in quantità dal 5 al 30% in peso, più preferibilmente dal 10 al 20%.

L'agente nucleante preferito è l'omopolimero del tetrafluoroetilene (PTFE) o suoi copolimeri aventi una temperatura di seconda fusione maggiore di 250°C.

Esempi di copolimeri del tetrafluoroetilene (TFE) sono i copolimeri del TFE con perfluoroalchilvinileteri in cui l'alchile è un  $C_1-C_3$  (ad esempio i prodotti commerciali Hyflon® MFA e PFA), copolimeri del TFE con perfluorodiossoli, o copolimeri del TFE con esafluoropropene (FEP), opzionalmente contenenti perfluoroalchilvinileteri.

Più preferibilmente come agente nucleante B) viene impie-



gato l'omopolimero del tetrafluoroetilene (PTFE) avente un peso molecolare medio numerico inferiore a 1.000.000, preferibilmente inferiore a 500.000. Detto PTFE può essere ottenuto irradiando con raggi gamma o electron beam polveri di PTFE ottenute da processi di polimerizzazione in dispersione o in sospensione e quindi macinando dette polveri irradiate.

Con i processi di polimerizzazione in dispersione si ottengono lattici aventi dimensione delle particelle di 0,1-0,3 micron. Dopo coagulazione le dimensioni delle particelle di polvere aumentano a circa 100-500 micron. Tali polveri vengono irradiate con raggi gamma e quindi macinate per ottenere polveri aventi dimensioni finali delle particelle inferiori a 15 micron (prodotto commerciale PTFE Algoflon® L 206 e Algoflon® L 203).

Con i processi di polimerizzazione in sospensione si ottengono polveri aventi dimensioni delle particelle di 2-5 mm. Tali polveri vengono irradiate con electron beam e quindi macinate per ottenere polveri aventi una dimensione finale delle particelle inferiore a 15 micron.

Il peso molecolare medio numerico del PTFE irradiato ha valori inferiori a 1.000.000, in genere inferiori a 500.000 e viene calcolato dalla quantità totale  $N_g$  (espressa in moli/kg) dei gruppi terminali  $-CF_2COOH$  e  $-CF_2COF$  del PTFE, determinata mediante spettroscopia FT-IR. Il peso molecolare medio numerico ( $M_n$ ) viene calcolato mediante la seguente formula

$$M_n = 2000/N_g.$$

Altri agenti nucleanti che si possono impiegare secondo l'invenzione sono ad esempio boro nitrato, nitrato di silicio, silice, allumina, talco, solfuro di zinco.

Le composizioni espandibili dell'invenzione possono inoltre contenere additivi noti nell'arte per le composizioni espandibili quali stabilizzanti termici, stabilizzanti UV, pigmenti, antifiama, agenti rinforzanti.

Mediante termoformatura o estrusione delle composizioni espandibili A+B si ottengono articoli formati espansi e in particolare rivestimenti espansi di cavi elettrici.

I seguenti esempi vengono dati a titolo illustrativo e non limitativo della presente invenzione.

#### ESEMPI

#### CARATTERIZZAZIONE

Qui di seguito vengono indicate le seguenti caratterizzazioni effettuate sui materiali degli esempi:

- Melt Flow Index (M.I.)

Il M.I. dei polimeri fluorurati viene misurato secondo la norma ASTM D 1238 a 265°C con un peso di 10 kg.

- Temperatura di seconda fusione ( $T_{mII}$ ) e di cristallizzazione ( $T_{xx}$ )

La  $T_{mII}$  e la  $T_{xx}$  dei polimeri fluorurati vengono determinate tramite calorimetria differenziale a scansione (DSC) con una velocità di scansione pari a 10°C/min.



- Grado di vuoto (Void %)

E' stato calcolato mediante la seguente equazione:

Void % =  $100 \cdot (\rho_c - \rho_m) / \rho_c$  in cui

$\rho_c$  = densità calcolata della composizione A+B ottenuta dalla media ponderale delle densità misurate di A e B;

$\rho_m$  = densità del provino estruso misurata secondo la norma ASTM D 792.

- Proprietà meccaniche

Le proprietà meccaniche sono state ottenute secondo la norma ASTM D 1708 a 23°C utilizzando provini stampati a compressione.

- Fattore di perdita ( $\tan \delta$ )

Il fattore di perdita ( $\tan \delta$ ) viene definito come il rapporto tra parte reale e parte immaginaria della costante dielettrica alla frequenza definita. Il fattore di perdita per frequenze intorno ai 100 MHz è stato determinato dall'analisi della curva di risonanza in una cavità cilindrica rientrante di dimensioni opportune. In particolare il fattore di perdita è stato determinato come l'inverso del fattore di qualità Q, definito dal rapporto  $f/\Delta f$ , dove f è la frequenza di risonanza e  $\Delta f$  è la larghezza del picco di risonanza a metà potenza. Il fattore strumentale viene eliminato sottraendo il contributo in parallelo della cavità in vuoto  $Q_0$  secondo la relazione

$$1/Q = 1/Q_{\text{exp}} - 1/Q_0.$$

- % in moli di etilene

Il contenuto di etilene è stato determinato mediante analisi FT-IR dopo opportuna calibrazione effettuata utilizzando alcuni campioni di polimero di riferimento dei quali è nota la % in moli di etilene determinata mediante analisi elementare del carbonio.

Esempio 1

In un'autoclave smaltata munita di frangiflutti ed agitatore smaltati funzionante a 300 rpm sono stati introdotti in successione:

- 8,2 l di acqua demineralizzata;
- 112,5 g di una microemulsione costituita da:
  - 20% in peso di Galden® D02 avente formula
  - $\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_3$
  - con  $m/n = 20$  e peso molecolare medio numerico di 450;
  - 40% in peso di un tensioattivo di formula
  - $(\text{C}_3\text{ClF}_6\text{O})-(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_{m1}-(\text{CF}_2\text{O})_{n1}-\text{CF}_2\text{COO}^-\text{K}^+$
  - con  $m1/n1 = 82,7$  e peso molecolare medio numerico di 527;
  - 40 % in peso di  $\text{H}_2\text{O}$ ;
- 4 kg di clorotrifluoroetilene.

L'autoclave è stata portata alla temperatura di reazione di 50°C ottenendo una pressione di 12,8 bar. Poi si è iniziato ad alimentare etilene con portata di 25 g/ora e si sono caricati 19 g di potassio persolfato disciolti in 800 g di acqua



demineralizzata.

L'alimentazione dell'etilene è stata continuata per 2 ore, quindi è stata fermata e si è continuata la reazione di polimerizzazione fino ad ottenere una riduzione della pressione di 3 bar rispetto a quella iniziale. La durata totale della reazione è stata di 270 minuti.

Il lattice ottenuto scaricato dall'autoclave è stato diluito con acqua demineralizzata fino ad una concentrazione di 195,7 g di polimero per kg di lattice.

Dal lattice è stato precipitato il polimero mediante raffreddamento a temperatura di  $-20^{\circ}\text{C}$ , che poi è stato separato ed essiccato a  $150^{\circ}\text{C}$  per 16 ore ottenendo 3,5 kg di prodotto.

In Tabella 1 si riportano la percentuale in moli di etilene nel polimero, il M.I., la temperatura di seconda fusione ( $T_{mII}$ ), la temperatura di cristallizzazione ( $T_{xx}$ ), e le proprietà meccaniche misurate sia prima che dopo trattamento termico a  $160^{\circ}\text{C}$  per 7 giorni.

#### Esempio 2

E' stato ripetuto l'esempio 1, tranne che l'etilene è stato alimentato con portata di 15 g/ora. La durata totale della reazione è stata di 346 minuti.

Il lattice ottenuto scaricato dall'autoclave è stato diluito con acqua demineralizzata fino ad una concentrazione di 201,1 g di polimero per kg di lattice che viene trattato come nell'esempio 1 per ottenere il prodotto.

In Tabella 1 si riportano la percentuale in moli di etilene nel polimero, il M.I., la temperatura di seconda fusione ( $T_{mII}$ ), la temperatura di cristallizzazione ( $T_{xx}$ ), e le proprietà meccaniche misurate sia prima che dopo trattamento termico a 160°C per 7 giorni.

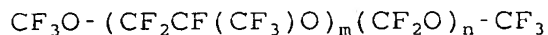
### Esempio 3 (comparativo)

Il lattice di PCTFE omopolimero è stato preparato secondo il brevetto EP-A-1.067.146.

In un'autoclave smaltata munita di frangiflutti ed agitatore smaltati funzionante a 300 rpm sono stati introdotti in successione:

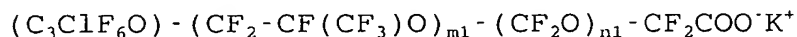
- 6,5 l di acqua demineralizzata;
- 225 g di una microemulsione costituita da:

20% in peso di Galden® D02 avente formula



con  $m/n = 20$  e peso molecolare medio numerico di 450;

40% in peso di un tensioattivo di formula



con  $m1/n1 = 82,7$  e peso molecolare medio numerico di 527;

40% in peso di  $H_2O$ ;

- 4 kg di clorotrifluoroetilene.

Poi l'autoclave è stata portata alla temperatura di reazione di 40°C ottenendo una pressione di 9,8 bar. Poi si sono caricati 64 g di potassio persolfato disciolti in 2,5 l di

acqua demineralizzata.

La polimerizzazione è stata proseguita fino ad ottenere una riduzione della pressione di 4 bar rispetto al suo valore iniziale. La durata totale della reazione è stata di 690 minuti.

Il lattice ottenuto ha una concentrazione di 260,9 g di polimero per kg di lattice.

Dal lattice è stato precipitato il polimero mediante raffreddamento a temperatura di  $-20^{\circ}\text{C}$ , che poi è stato separato ed essiccato a  $175^{\circ}\text{C}$  per 16 ore.

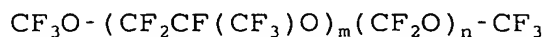
In Tabella 1 si riportano il M.I., la temperatura di seconda fusione ( $T_{mII}$ ), la temperatura di cristallizzazione ( $T_{xx}$ ), e le proprietà meccaniche sia prima che dopo trattamento termico a  $160^{\circ}\text{C}$  per 7 giorni.

#### Esempio 4

In un'autoclave smaltata munita di frangiflutti ed agitatore smaltati funzionante a 300 rpm sono stati introdotti in successione:

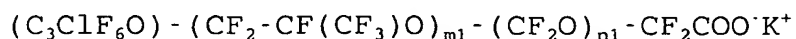
- 8,2 l di acqua demineralizzata;
- 112,5 g di una microemulsione costituita da:

20% in peso di Galden® D02 avente formula



con  $m/n = 20$  e peso molecolare medio numerico di 450;

40% in peso di un tensioattivo di formula:



con  $m_1/n_1 = 82,7$  e peso molecolare medio numerico di 527;

40% in peso di  $H_2O$ ;

- 20 g di cloroformio;
- 4 kg di clorotrifluoroetilene.

Poi l'autoclave è stata portata alla temperatura di reazione di  $60^{\circ}C$  e sono stati caricati 22 g di etilene ottenendo una pressione di 16,3 bar assoluti. Nell'autoclave sono stati caricati 19 g di potassio persolfato disciolti in 800 g di acqua demineralizzata.

La pressione è stata mantenuta costante per 75 minuti alimentando in continuo l'etilene nel reattore fino ad un consumo di 40 g. A questo punto l'alimentazione di etilene è stata fermata, proseguendo la polimerizzazione fino ad ottenere una riduzione della pressione di 3 bar rispetto al suo valore iniziale. La durata totale della reazione è stata di 135 minuti. Quindi l'autoclave è stata sfiatata e scaricata a temperatura ambiente.

Il lattice ottenuto è stato diluito con acqua demineralizzata fino ad una concentrazione di 213,4 g di polimero per kg di lattice. Il diametro medio delle particelle del lattice è risultato di 68 nm.

Dal lattice è stato precipitato il polimero mediante raffreddamento a temperatura di  $-20^{\circ}C$ , che poi è stato separato ed essiccato a  $120^{\circ}C$  per 16 ore.



In Tabella 1 si riportano la percentuale in moli di etilene nel polimero, il M.I., la temperatura di seconda fusione ( $T_{mII}$ ), la temperatura di cristallizzazione ( $T_{xx}$ ), e le proprietà meccaniche sia prima che dopo trattamento termico a 160°C per 7 giorni.

#### Esempio 5 (comparativo)

E' stato preparato un PCTFE omopolimero secondo l'esempio 9 del brevetto EP 1.067.148.

In tabella 1 si riportano le proprietà meccaniche, il M.I., la temperatura di seconda fusione ( $T_{mII}$ ) e la temperatura di cristallizzazione ( $T_{xx}$ ). Il modulo elastico e l'allungamento a rottura dopo trattamento termico a 160°C per 7 giorni non sono stati misurati a causa dell'eccessiva fragilità del materiale.

#### Esempio 6

E' stato ripetuto l'esempio 1, tranne che la temperatura di reazione è stata fissata a 60°C ottenendo una pressione di 16 bar. Poi l'etilene è stato alimentato con portata di 50 g/ora per un'ora. La durata totale della reazione è stata di 150 minuti.

Il lattice ottenuto è stato diluito con acqua demineralizzata fino ad una concentrazione di 196,9 g di polimero per kg di lattice. Il diametro medio delle particelle del lattice è di 97 nm.

Dal lattice è stato precipitato il polimero mediante raf-

freddamento a temperatura di  $-20^{\circ}\text{C}$ , che poi è stato separato ed essiccato a  $150^{\circ}\text{C}$  per 16 ore.

In Tabella 2 si riportano la percentuale in moli di etilene nel polimero, il M.I., la temperatura di seconda fusione ( $T_{\text{mII}}$ ) e temperatura di cristallizzazione ( $T_{\text{xx}}$ ), e le proprietà meccaniche.

Una parte della polvere ottenuta dal lattice è stata granulata in un estrusore bivate conico (diametro della vite variante da 42,5 mm in tramoggia a 28,5 mm in testa) della Bra-bender, in acciai resistenti alla corrosione quali Hastelloy e Inconel. Le tre zone di riscaldamento dell'estrusore sono state impostate, a partire dalla tramoggia, a  $175^{\circ}\text{C}$ ,  $230^{\circ}\text{C}$  e  $250^{\circ}\text{C}$ . La temperatura della testa è stata impostata a  $260^{\circ}\text{C}$ . L'estrusore ha lavorato a 3 rpm con una pressione in testa di circa 15 bar e una temperatura del fuso di  $260^{\circ}\text{C}$ .

I granuli ottenuti sono stati estrusi nell'apparecchiatura per la misurazione del M.I. ad una temperatura di  $265^{\circ}\text{C}$  ottenendo uno spaghetti estruso.

Il grado di vuoto dello spaghetti estruso è riportato in tabella 4.

#### Esempio 7

E' stato ripetuto l'esempio 6 tranne che l'etilene è stato alimentato con portata di 30 g/ora per un'ora. La durata totale della reazione è stata di 180 minuti.

Il lattice ottenuto è stato diluito con acqua deminera-



lizzata fino ad una concentrazione di 180,9 g di polimero per kg di lattice.

Dal lattice è stato precipitato il polimero mediante raffreddamento a temperatura di  $-20^{\circ}\text{C}$ , che poi è stato separato ed essiccato a  $150^{\circ}\text{C}$  per 16 ore.

In Tabella 2 si riportano la percentuale in moli di etilene nel polimero, il M.I., la temperatura di seconda fusione ( $T_{\text{mII}}$ ), la temperatura di cristallizzazione ( $T_{\text{xx}}$ ), e le proprietà meccaniche.

#### Esempio 8 (comparativo)

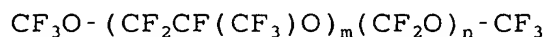
In Tabella 2 si riportano il M.I., la temperatura di seconda fusione ( $T_{\text{mII}}$ ), la temperatura di cristallizzazione ( $T_{\text{xx}}$ ), e le proprietà meccaniche di un PCTFE omopolimero preparato come nell'esempio 6 del brevetto EP 1.067.148.

#### Esempio 9

In un'autoclave smaltata munita di frangiflutti ed agitatore smaltati funzionante a 300 rpm sono stati introdotti in successione:

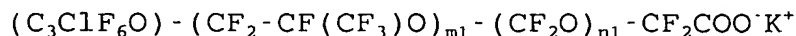
- 8,2 l di acqua demineralizzata;
- 112,5 g di una microemulsione costituita da:

20% in peso di Galden® D02 avente formula



con  $m/n = 20$  e peso molecolare medio numerico di 450;

40% in peso di un tensioattivo di formula



con  $m_1/n_1 = 82,7$  e peso molecolare medio numerico di 527;

40 % in peso di  $H_2O$ ;

- 20 g di cloroformio;
- 4 kg di clorotrifluoroetilene.

L'autoclave è stata portata alla temperatura di reazione di  $60^\circ C$  ottenendo una pressione di 16,3 bar. Poi si è iniziato ad alimentare etilene con portata di 12 g/ora e si sono caricati 19 g di potassio persolfato disciolti in 800 g di acqua demineralizzata.

L'alimentazione dell'etilene è stata continuata per tutta la durata della reazione di polimerizzazione fino ad ottenere una riduzione della pressione di 3 bar rispetto a quella iniziale. La durata totale della reazione è stata di 180 minuti.

Il lattice ottenuto è stato diluito con acqua demineralizzata fino ad una concentrazione di 170,1 g di polimero per kg di lattice. Il diametro medio delle particelle del lattice è di 78 nm.

Dal lattice è stato precipitato il polimero mediante raffreddamento a temperatura di  $-20^\circ C$ , che poi è stato separato ed essiccato a  $120^\circ C$  per 16 ore.

La percentuale in moli di etilene nel polimero è di 2,6% in moli, il M.I. è pari a 13,6 g/10', la temperatura di seconda fusione ( $T_{mII}$ ) è di  $195,0^\circ C$ , la temperatura di cristallizzazione ( $T_{xx}$ ) è di  $158,2^\circ C$  e l'allungamento a rottura è del 143%.



#### Esempio 10 (comparativo)

E' stato ripetuto l'esempio 9, tranne che non è stato caricato cloroformio e che l'etilene è stato alimentato con una portata di 24 g/ora.

Dopo 150 minuti di reazione la pressione di esercizio è diminuita di 3 bar rispetto al suo valore iniziale, quindi l'autoclave è stata sfiatata e scaricata a temperatura ambiente.

Il lattice ottenuto ha una concentrazione di 279,4 g di polimero per kg di lattice.

Da due litri di lattice è stato precipitato il polimero mediante raffreddamento a temperatura di  $-20^{\circ}\text{C}$ , che poi è stato separato ed essiccato a  $120^{\circ}\text{C}$  per 16 ore.

La polvere così ottenuta è stata granulata nelle stesse condizioni dell'esempio 6.

In Tabella 3 si riportano la percentuale in moli di etilene nel polimero, il M.I., la temperatura di seconda fusione ( $T_{mII}$ ), la temperatura di cristallizzazione ( $T_{xx}$ ), e le proprietà meccaniche misurate.

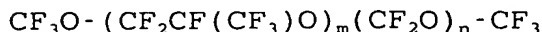
#### Esempio 11 (comparativo)

E' stato preparato un lattice di PCTFE omopolimero secondo il brevetto EP-A-1.067.146.

In un'autoclave smaltata munita di frangiflutti ed agitatore smaltati funzionante a 300 rpm sono stati introdotti in successione:

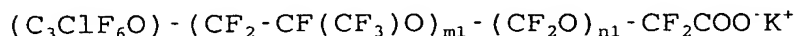
- 8,2 l di acqua demineralizzata;
- 90 g di una microemulsione costituita da:

20% in peso di Galden® D02 avente formula



con  $m/n = 20$  e peso molecolare medio numerico di 450;

40% in peso di un tensioattivo di formula:



con  $m1/n1 = 82,7$  e peso molecolare medio numerico di 527;

40% in peso di  $\text{H}_2\text{O}$ ;

- 4 kg di clorotrifluoroetilene.

Poi l'autoclave è stata portata alla temperatura di reazione di  $50^\circ\text{C}$  ottenendo una pressione di 12 bar. Poi si sono caricati 19 g di potassio persolfato disciolto in 800 g di acqua demineralizzata.

La polimerizzazione è stata proseguita fino ad ottenere una riduzione della pressione di 3 bar rispetto al suo valore iniziale. La durata totale della reazione è stata di 645 minuti.

Il lattice ottenuto ha una concentrazione di 265,9 g di polimero per kg di lattice.

Da due litri di lattice è stato precipitato il polimero mediante raffreddamento a temperatura di  $-20^\circ\text{C}$ , che poi è stato separato ed essiccato a  $120^\circ\text{C}$  per 16 ore. La polvere così ottenuta è stata granulata come nell'esempio 6.

In Tabella 3 si riportano il M.I., la temperatura di seconda fusione ( $T_{mII}$ ), la temperatura di cristallizzazione ( $T_{xx}$ ), e le proprietà meccaniche.

#### Esempio 12

0,5 kg del lattice preparato nell'esempio 10 sono stati miscelati con 1,5 kg di lattice preparato nell'esempio 11.

Dalla miscela ottenuta è stato precipitato il polimero mediante raffreddamento a temperatura di  $-20^{\circ}\text{C}$ . Poi il prodotto è stato separato ed essiccato a  $120^{\circ}\text{C}$  per 16 ore. La polvere così ottenuta è stata granulata come nell'esempio 6.

In Tabella 3 si riportano la percentuale in moli di etilene nel polimero, il M.I., la temperatura di seconda fusione ( $T_{mII}$ ), la temperatura di cristallizzazione ( $T_{xx}$ ), e le proprietà meccaniche.

#### Esempio 13

1 kg del lattice preparato nell'esempio 10 è stato miscelato con 1 kg di lattice preparato nell'esempio 11.

Dalla miscela ottenuta è stato precipitato il polimero mediante raffreddamento a temperatura di  $-20^{\circ}\text{C}$ . Poi il prodotto è stato separato ed essiccato a  $120^{\circ}\text{C}$  per 16 ore. La polvere così ottenuta è stata granulata come nell'esempio 6.

In Tabella 3 si riportano la percentuale in moli di etilene nel polimero, il M.I., la temperatura di seconda fusione ( $T_{mII}$ ), la temperatura di cristallizzazione ( $T_{xx}$ ), e le proprietà meccaniche.

**Esempio 14**

1,5 kg del lattice preparato nell'esempio 10 sono stati miscelati con 0,5 kg di lattice preparato nell'esempio 11.

Dalla miscela ottenuta è stato precipitato il polimero mediante raffreddamento a temperatura di  $-20^{\circ}\text{C}$ . Poi il prodotto è stato separato ed essiccato a  $120^{\circ}\text{C}$  per 16 ore. La polvere così ottenuta è stata granulata come nell'esempio 6.

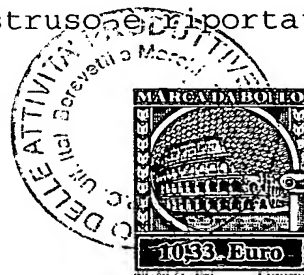
In Tabella 3 si riportano la percentuale in moli di etilene nel polimero, il M.I., la temperatura di seconda fusione ( $T_{mII}$ ), la temperatura di cristallizzazione ( $T_{xx}$ ), e le proprietà meccaniche.

**Esempio 15**

285 g del prodotto in polvere ottenuto nell'esempio 6 sono stati miscelati con 15 g di un omopolimero del TFE (PTFE) ottenuto mediante polimerizzazione in sospensione e sottoposto a irradiazione con electron beam e successiva macinazione, avente un peso molecolare numerico di 100.000 e una dimensione media delle particelle di 10 micron, disponibile commercialmente come POLYMIST F5A dell'AUSIMONT S.p.A.

Il dry blend è stato granulato come nell'esempio 6. I granuli ottenuti sono stati estrusi nell'apparecchiatura per la misurazione del M.I. ad una temperatura di  $265^{\circ}\text{C}$  ottenendo uno spaghetti estruso.

Il grado di vuoto dello spaghetti estruso è riportato in tabella 4.



### Esempio 16

240 g del prodotto in polvere ottenuto nell'esempio 6 sono stati miscelati con 60 g dello stesso PTFE utilizzato nell'esempio 15. Il blend è stato granulato e quindi estruso in uno spaghetti come nell'esempio 15.

Il grado di vuoto dello spaghetti estruso è riportato in tabella 4.

### Esempio 17

#### Misurazione delle proprietà elettriche

E' stato misurato il fattore di perdita ( $\tan\delta$ ) a 100 MHz dei seguenti polimeri:

- A) i copolimeri degli esempi 1, 4, 14;
- B) l'omopolimero PCTFE dell'esempio 5 di confronto;
- C) un copolimero E/CTFE contenente una quantità equimolare di E e di CTFE, commercializzato con il nome di Halar 500® dalla AUSIMONT S.p.A.;
- D) un copolimero E/CTFE contenente il 57% in moli di CTFE e il 43% in moli di etilene.

Le misure sono state eseguite su provini stampati a compressione aventi uno spessore di circa 0,5 mm.

Il  $\tan\delta$  dei provini è riportato in tabella 5.

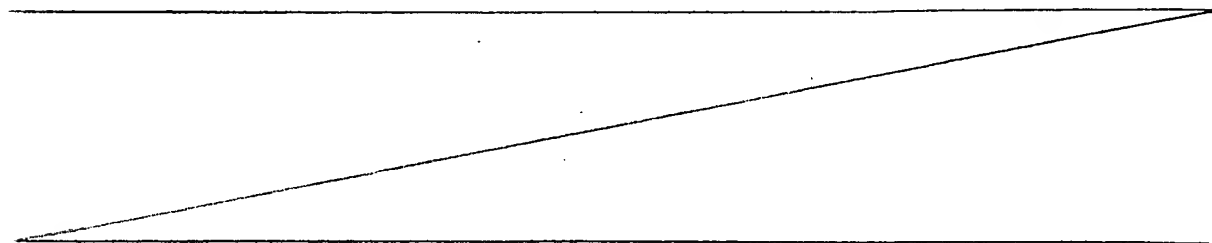


Tabella 1.

Esempio No.	1	2	3 (cfr)	4	5 (cfr)
Etilene (% moli)	3,8	2,3	---	5,7	---
MI (g/10')	0,7	1,3	1,0	10,5	7,7
T <sub>mII</sub> (°C)	209,2	210,6	214,8	205,9	213,3
T <sub>xx</sub> (°C)	166,6	172,7	183,0	157,3	177,9
<u>Proprietà meccaniche a 23°C</u>					
Modulo elastico (MPa)	1128	1155	1206	1320	1331
Carico a snervamento (MPa)	33,6	37,5	44,6	32	45,1
Deformazione a snervamento (%)	6	6,5	6,5	5	-
Carico a rottura (MPa)	37,9	39,8	44,6	24	24,8
Allungamento a rottura (%)	171	189	148	165	40
<u>Dopo rating termico (160°C per 7 giorni)</u>					
Modulo elastico (MPa)	1162	1394	1601	1284	fragile
Carico a snervamento (MPa)	36,8	41,3	50,8	3	non fustella bile
Deformazione a snervamento (%)	5	5	5	5	-
Carico a rottura (MPa)	40	41,5	51	27	-
Allungamento a rottura (%)	160	197	28	125	-



Tabella 2.

Esempio No.	6	7	8 (cfr)
Etilene (% moli)	3,8	2,1	---
MI (g/10')	4,6	3,2	3,4
T <sub>mII</sub> (°C)	209,2	210,1	213,4
T <sub>xx</sub> (°C)	169,9	173,6	170,5
<u>Proprietà meccaniche a 23°C</u>			
Modulo elastico (MPa)	1095	1193	1550
Carico a snervamento (MPa)	36,4	39,5	43,8
Deformazione a snervamento (%)	5,5	6	-
Carico a rottura (MPa)	36,4	39,6	29,2
Allungamento a rottura (%)	216	149	65,3

Tabella 3.

Esempio No.	10 (cfr)	12	13	14	11 (cfr)
Etilene (% moli)	5,1	1,3	2,6	3,8	---
MI (g/10')	22,9	15,6	19,4	18,2	13,3
T <sub>mII</sub> (°C)	179,8	212,0	211,5	210,6	213,4
T <sub>xx</sub> (°C)	145,0	182,0	173,2	167,6	182,0
<u>Proprietà meccaniche a 23°C</u>					
Modulo elastico (MPa)	1.104	1.295	1.203	1.280	1.343
Carico a snervamento (MPa)	34,5	43	39,7	39,3	46,8
Deformazione a snervamento (%)	6	6	6	6	6
Carico a rottura (MPa)	34,5	43	39,9	39,5	47
Allungamento a rottura (%)	161	186	188	191	67

JV

Tabella 4.

Esempio No.	Composizione della miscela (% in peso)		Grado di vuoto (void %)
	Copolimero A	Agente nucleante B	
6	100	-	0
15	95	5	28,0
16	80	20	36,5

Tabella 5

Esempio No.	Composizione molare del polimero		Spessore del provino (mm)	Frequenza (MHz)	tan $\delta$ *10 <sup>4</sup>
	E (%mol.)	CTFE (%mol.)			
1	3,8	96,2	0,51	115,0	51,0
4	5,7	94,3	0,48	101,1	57,1
14	3,8	96,2	0,50	112,0	57,0
5 (cfr)	-	100	0,52	114,6	38,0
E/CTFE	43	57	0,59	113,7	91,1
Halar 500 <sup>R</sup>	50	50	0,52	113,6	93,3



## RIVENDICAZIONI

1. Composizione polimerica termoprocessabile comprendente copolimeri Etilene/Clorotrifluoroetilene contenenti dallo 0,5 al 20% in moli di Etilene, opzionalmente in combinazione con l'omopolimero del clorotrifluoroetilene, in cui la composizione contiene in totale dal 90 al 99,5% in moli di clorotrifluoroetilene e dallo 0,5-10% in moli di etilene; detta composizione polimerica avente una temperatura di seconda fusione ( $T_{mII}$ ) superiore a 185°C, preferibilmente superiore a 200°C.
2. Composizione secondo la rivendicazione 1, contenente in totale dall'1 al 6% in moli di etilene, preferibilmente dall'1 al 5% in moli.
3. Composizione secondo le rivendicazioni 1-2, avente un Melt Flow Index (M.I.) superiore a 0,5 g/10', preferibilmente superiore a 2,0 g/10'.
4. Composizioni secondo le rivendicazioni 1-3, comprendenti un agente nucleante.
5. Composizioni espandibili secondo le rivendicazioni 1-4 essenzialmente costituite da:
  - A) 50-99,9% in peso, preferibilmente 70-95%, della composizione polimerica termoprocessabile secondo le rivendicazioni 1-3;
  - B) 0,1-50% in peso di un agente nucleante, in polvere fine, avente dimensione media delle particelle infe-

riore a 50 micron, preferibilmente inferiore a 20 micron, e una temperatura di fusione superiore a 250°C.

6. Composizioni espandibili secondo le rivendicazioni 4-5, in cui l'agente nucleante è scelto tra l'omopolimero del tetrafluoroetilene (PTFE), o suoi copolimeri aventi temperature di seconda fusione superiori a 250°C.
7. Composizioni espandibili secondo le rivendicazioni 1-6, in cui l'agente nucleante B) è l'omopolimero del tetrafluoroetilene (PTFE) avente un peso molecolare medio numerico inferiore a 1.000.000, preferibilmente inferiore a 500.000.
8. Composizioni espandibili secondo la rivendicazione 6, in cui i copolimeri del TFE sono scelti tra copolimeri del TFE con perfluoroalchilvinileteri in cui l'alchile è un C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, copolimeri del TFE con perfluorodiossoli, o copolimeri del TFE con esafluoropropene (FEP), opzionalmente contenenti perfluoroalchilvinileteri da 1 a 3 atomi di carbonio.
9. Composizioni espandibili secondo le rivendicazioni 4-8, in cui l'agente nucleante B) è un politetrafluoroetilene (PTFE) irradiato con raggi gamma o con "electron beam".
10. Composizioni secondo le rivendicazioni 4-9, in cui l'agente nucleante è impiegato in quantità dal 5 al 30% in peso, più preferibilmente dal 10 al 20%.

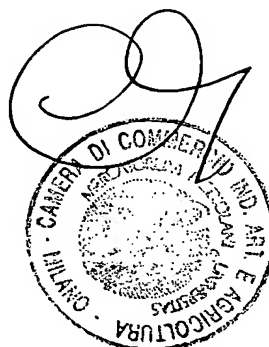
11. Articoli formati espansi e rivestimenti espansi di cavi elettrici ottenibili secondo le rivendicazioni 4-10.
12. Processo per preparare la composizione secondo le rivendicazioni 1-3 mediante copolimerizzazione in emulsione dell'etilene con clorotrifluoroetilene (CTFE) in cui tutto il CTFE viene inizialmente caricato nel reattore, alimentando in continuo l'etilene fino ad una conversione parziale del CTFE, preferibilmente tra il 40 e l'80% in peso, quindi interrompendo l'alimentazione dell'etilene e continuando la polimerizzazione fino ad una sostanziale conversione del CTFE.

Milano, - 1 APR. 2003

p. SOLVAY SOLEXIS S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)



ARENT FOX PLLC  
1050 Connecticut Avenue, N.W., Suite 400  
Washington, D.C. 20036-5339  
Docket No. 108910-00128  
New Application Filed: April 1, 2004  
Title: CTFE-Based Thermoprocessable Compositions  
Inventor: ABUSLEME et al.